

NEW APPROACH TO NANOSTRUCTURED ELECTRODES FABRICATION

Eva Vrbová

Master Degree Programme (2.), FEEC BUT

E-mail: xvrbov00@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Radim Hrdý

E-mail: radim.hrdy@ceitec.vutbr.cz

Abstract: The aim of this work is preparation of nanostructured electrodes, whose surface is modified by solid gold amalgam nanorods. Nanostructured electrodes are prepared by anodization of tungsten/aluminium layers and consequently electrochemical deposition of gold into the pre made nanoporous alumina template. This is followed by deposition of mercury on the produced gold nanorods and after alumina template removing, the nanostructured gold amalgam will be formed on the electrode surface.

Keywords: Anodization, deposition, solid-amalgam nanostructured electrode

1. ÚVOD

Z hlediska dlouhodobé perspektivy jsou hlavními kandidáty pro rozvoj nanotechnologií informační a komunikační technologie, optoelektronika, mikroelektronika i medicína. Důležitým bodem v oblasti technologií jsou senzory. Celosvětový technologický pokrok stále více umožňuje vyrábět je v mikroskopickém měřítku, ve většině případů totiž mikrosenzory mohou dosahovat podstatně vyšší rychlosti a citlivosti ve srovnání s makroskopickými senzory [1].

Za nepřekonatelný materiál pro výrobu elektrod a senzorů, především elektrod pro elektrochemickou detekci proteinů a vysokomolekulárních látek, je považována rtuť. Unikátní vlastností rtuti je tvorba komplexu s některými vzácnými kovy za vytvoření sloučenin, známých pod pojmem amalgámy. V elektrochemii se proto v posledních letech začalo využívat právě slitin rtuti se vzácnými kovy, hlavně Ag/Hg a Au/Hg, díky svým elektronickým a optickým vlastnostem. Cílem je i využití amalgámových elektrod pro výrobu integrovaných obvodů. Bylo také zjištěno, že stříbrné a zlaté částice adsorbují Hg při současně změně vlnové délky. Na základě toho dochází k adsorpci par rtuti na zlatém a stříbrném povrchu elektrody. Povrch elektrody je potenciálním akceptorem atomů rtuti a dochází k vytvoření Ag/Hg nebo Au/Hg amalgámu [1].

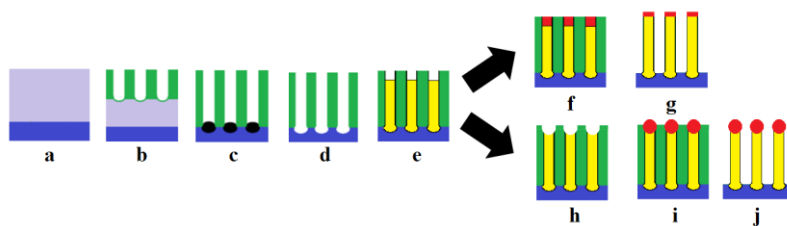
Tato práce se zabývá studiem unikátních povrchově upravených elektrod, jejichž povrch byl modifikován zlatými nanotyčinkami vyrobenými elektrochemickou depozicí zlata na předem připravený substrátový disk (wafer). Dále následovala depozice rtuti na vyrobené nanotyčinky, čímž vznikl nanostrukturovaný amalgámový povrch.

2. VÝROBA NANOSTRUKTUROVANÝCH ELEKTROD

Výroba nanostrukturovaných elektrod probíhala již dříve popsanou metodou výroby z hliníkové vrstvy [2]. Základem byla multivrstva SiO_2 (500 nm), adhezivní 20 nm vrstva titanu, 200 nm vrstva wolframu a následně naprášena 100 nm vrstva hliníku, která sloužila jako substrát pro vytvoření nanoporézní masky [2].

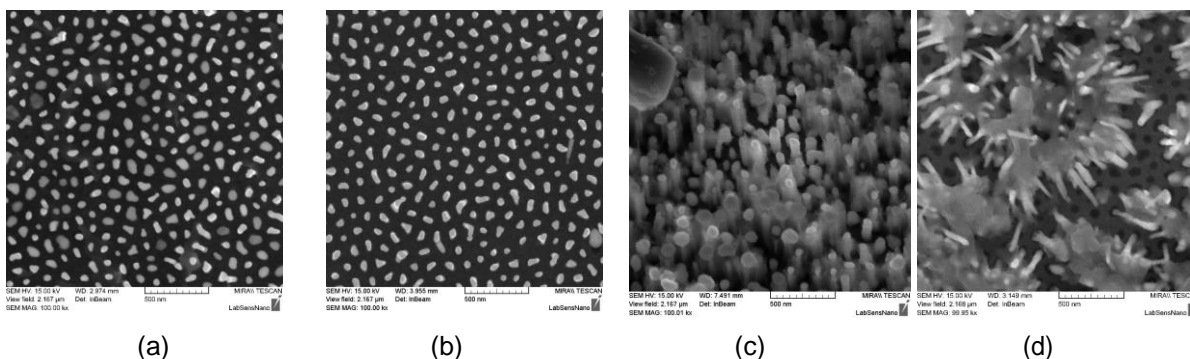
Výroba byla provedena standardní anodickou oxidací 0,1 M kyselinou šťavelovou při teplotě 10 °C a napětí 53 V. Hliníková vrstva (1a) byla transformována na Al_2O_3 (1b) za vzniku WO_3 struktur (1c). Následně byly tyto struktury selektivně odleptány a v povrchu wolframu začaly vznikat

„jamky“(1d). Do těchto útvarů bylo galvanicky nadeponováno zlato z roztoku dikyanozlatanu draselného $K[Au(CN)_2]$ (1e) [2].



Obrázek 1: Schéma výroby nanostrukturované amalgámové elektrody

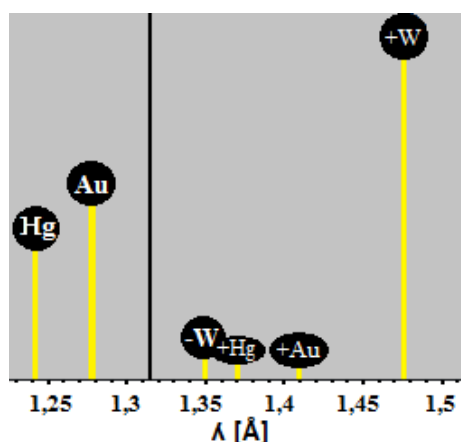
Na takto nadeponovanou elektrodu byla v první variantě (1f) nadeponována rtuť z roztoku vzniklého smícháním 0,1 M $HClO_4$ (70%) + 5 mM $Hg(CH_3COOH)_2$ + 100 ml demi vody, která se sloučila se zlatem. Poté byla odleptána nanoporézní maska v roztoku $CrO_3 + H_3PO_4$ po dobu 10 minut, čímž vznikly zlaté nanotyčinky s amalgámovými špičkami (1g), které odpovídaly morfologii zlatých nanotyčinek (viz 2(a) a 2(b)). Druhý typ přípravy spočíval v selektivním leptání nanoporézní masky v roztoku $CrO_3 + H_3PO_4$ po dobu 1,5 minuty a vytvoření rozšířené nanoporézní masky (1h), do které byla nadeponována rtuť za vzniku sférických útvarů (1i). Nakonec byla opět odleptána nanoporézní maska v roztoku $CrO_3 + H_3PO_4$ po dobu 10 minut, čímž vznikly zlaté nanotyčinky s kuličkami rtuti na svém povrchu (1j). Výsledná struktura je zobrazena na obrázku 2(c). Při předeponování (2(d)) vznikaly klastry nanotyčinek spojené amalgámovým blokem o velikosti cca 3-5 μm . Charakterizace vyrobených nanostrukturovaných elektrod probíhala pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Mira II MLU (Tescan Mira).



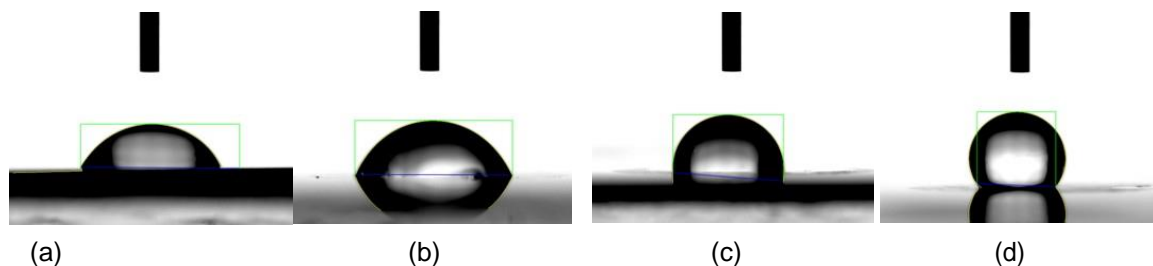
Obrázek 2: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) - nadeponované zlaté tyčinky (a), nadeponovaná rtuť postupem 1. (b), nadeponovaná rtuť postupem 2. (c), předeponovaná rtuť (d)

Ke kvalitativní analýze chemického složení vyrobené solid-amalgámové elektrody byla použita WDX analýza (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy), která probíhala při napětí 20 kV. Snadno a jednoznačně určuje rozložení všech prvků ve vzorku i tam, kde se vrcholy mohou překrývat. Na obrázku 3 je zobrazeno spektrum, které ukazuje přítomnost rtuti a potvrzuje správnost výroby.

Jako další metoda byla použita metoda měření kontaktního úhlu. Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. Tato metoda je velmi rychlá, jednoduchá a při měření nedochází k poškození měřeného vzorku, ten může být tedy znovu použit k dalšímu zkoumání. Tato metoda ukázala, že amalgámový povrch je oproti zlatému silně hydrofóbní (viz 4(c) a 4(d)). Pro použití v elektrochemii bude nutné povrch hydrofilizovat např. plazmou nebo použitím surfaktantu (smáčedlo).



Obrázek 3: WDX analýza solid-amalgámové elektrody



Obrázek 4: Měření kontaktního úhlu - odleptaná maska po anodizaci 58° (a), nadeponované zlaté nanotyčinky 70° (b), nadeponovaná rtuť postupem 2. 97° (c), předeponovaná rtuť 126° (d)

3. ZÁVĚR

Byly vyrobeny unikátní nanostrukturované elektrody, jejichž povrch je modifikován amalgámem. Vzniklá amalgámová struktura byla ověřena na skenovacím elektronovém mikroskopu, WDX analýzou a pomocí metody měření kontaktního úhlu. Tyto elektrody mají vysoký potenciál z důvodu měření biomakromolekul a složitějších molekul, které se mohou specificky vázat na rtuť. Další práce může přinést pokroky při výrobě těchto struktur.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu CZ.1.05/1.1.00/02.0068, CEITEC VUT v Brně.

REFERENCE

- [1] DENG, L., OUYANG, X., JIN, J., MA CH., JIANG, Y., ZHENG, J., LI, J., LI, Y., TAN, W., YANG, R. *Exploiting the Higher Specificity of Silver Amalgamation: Selective Detection of Mercury(II) by Forming Ag/Hg Amalgam* [online]. Anal. Chem., 85 (18), pp 8594–8600, DOI: 10.1021/ac401408m, 2013 [cit. 27. 2. 2015].
- [2] VRBOVÁ, E., *Elektrochemické impedanční spektroskopie jako charakterizační metody modifikovaných nanostrukturovaných elektrod: semestrální projekt*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství, 2015. 57 s. Vedoucí práce byl Ing. Radim Hrdý, Ph.D. [cit. 2. 3. 2015].